

SILVER CATALYST FOR PRODUCTION OF ETHYLENE OXIDE

Patent number: JP56105750
Publication date: 1981-08-22
Inventor: MITSUHATA MASASHI; WATANABE FUMIO;
KUMAZAWA TOSHIHIKO
Applicant: NIPPON CATALYTIC CHEM IND
Classification:
- international: B01J23/66; B01J23/68; B01J37/02; C07D301/10;
C07D303/04
- european:
Application number: JP19800006346 19800124
Priority number(s): JP19800006346 19800124

Abstract of JP56105750

PURPOSE: To produce a catalyst for the production of ethylene oxide which is superior on activity, selectivity and durability by allowing Ag containing complex compound consisting of alkali metal, B, Mo, and W to be carried on the highly pure and porous granular alpha-Al₂O₃ as the carrier.

CONSTITUTION: Ethylene oxide is produced by the oxidation of ethylene through using a catalyst which is obtained by allowing Ag at 5-25% carrying rate to be carried on the alpha-alumina containing $\leq 0.07\%$ Na and having 1-5m²/g specific surface area. In this case, the alumina carrier of the catalyst is dipped into the organic silver solution containing decomposable silver salt corresponding to 0.01 to 0.05g equivalent per 1kg of catalyst which includes 0.01-0.05 equivalent complex compound such as alkali metal, cesium borate, cesium molybdate, cesium tungstate per 1kg equivalent of finished catalyst. After drying, heating and reducing the alumina carrier impregnated said solution, Ag containing metallic salt of Cs is separated on the surface of carrier.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

それらは限定された範囲内のアルカリ金属を添加することにより性能向上を計っているものである。

しかしながらこれ等の大部分は確に選択率に関してはある程度改良されているが活性、耐久性についてはまだまだ検討すべき点が多い、また選択率についてもまだ不充分であり活性と共に合せ考慮していかなければならない。

本発明者等はこれ等のことを考慮し鋭意検討した結果これ迄当分野の工業的規模において用いられていた担体より大きな比表面積を有する担体を用いて、より多量の特定化されたアルカリ金属を他の金属との錯化合物の形で添加することにより、これ迄になく、高活性、高選択性、耐久性の触媒を開発した。

このことを以下に詳細に述べる。

エチレンの気相酸化により酸化エチレンを製造する際に用いられる触媒が銀触媒であり、そのほとんどが担体を使用した担持触媒であることは言うまでもないことである。また用いられ

したがって、必ずしも担体の比表面積は大きい方がよいとばかりは言えず自ずと制限が出てくる。

これまでの工業的規模に採用されている大部分の担体の比表面積は $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、さらには $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。例外的に $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の担体を使つた例もあるが $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下のものより選択率は低い。

本発明者等はこれらの欠点を無くすべく検討した結果 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の大きな比表面積の担体を用いても選択率の低下を招くことなく、さらに向上させ且つ高活性、耐久性を維持促進させる方法を開発した。

それは簡単に言えば担体構成材料の改良と、増量されたアルカリ化合物と他の金属化合物との錯化合物により達成される。

すなわち、比較的大きな比表面積の担体の使用による前述のような不利益は担体の低ナトリウム含有化によりなくなり、より一層の選択率、耐久性の向上の為にアルカリ金属錯化合物が

る担体がアルミナ主成分の多孔質粒状担体であることも周知である。

しかしながら単にアルミナ主成分の多孔質粒状担体と言つても千差万別で比表面積、細孔分布、比細孔容積、粒径、形状により大いに違い、これらの物性が触媒の性能に及ぼす影響は大きい。従つてどのような物性の担体を選ぶかは当業者にとつて大きな問題である。

中でも担体の比表面積は細孔径に関係し触媒性能に与える影響は大きく大いに留意しなければならない。

すなわち、活性、耐久性の面から考えると、触媒比表面積は大きい方が望ましく、そのためには担体比表面積は大きい方がよいが、担体比表面積を大きくする為には担体材料のアルミナ粒子は小さいものを選ぶ必要がある。そのことは必然的に小さな細孔径の形成を意味する。このことはガスの拡散、滞留、反応熱の除去、担体露出面積の増大という点から考えると不利であり選択率の低下につながる。

有効であることが見出された。

さらに詳述するならば、

担体比表面積の増大による不利益は前述の如く細孔径の微少化によるガスの拡散、滞留、反応熱除去等への悪影響、担体露出面の増大等が考えられるが、これらのどの部分に関係するかは解らないが、担体の低ナトリウム含有化により、結果としてそのような不利益がなくなることは驚くべきことである。

$10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下の比表面積の担体はその製法からくる理由から 0.07 重量%以上のナトリウム分（主に Na_2O ）を含んでいることが普通である。

これまで酸化エチレン製造用銀触媒につかわれてきた担体のほとんどはこのような担体であり、担体成分については α -アルミナ主体ということだけであまり考慮はなされていない。ましてその中の不純物的存在のナトリウム分についてのみ考慮することなど全くされていない。

しかしながら本発明によれば、担体中のナト

アルカリ金属化合物の最適な添加量が担体の表面積の増加と共に多くなることは既にいくつかの文献に見られる。

本発明者等の実験によれば担体の比表面積が従来の如き $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下での変化であれば、従来の文献に見られる程度の添加範囲である程度の比例関係が見られるが、担体比表面積が大きくなれば従来の範囲を越えた点で議論せねばならないことが分つた。このことに対し我々は特別な論を成すつもりはないけれども、比表面積が大きくなつた場合、前記したように担体の微細孔の効果により酸化エチレンの異性化反応や燃焼反応の比率が表面積に従来のような比例的でなく非常に大きくなるため、それ等の反応に抑制効果のあるアルカリ金属が多量に必要となるのであろう。

本発明におけるアルカリ金属錯化合物もその例外ではなく、アルカリ金属錯化合物基準で完成触媒 1 キログラムあたり $0.01 \sim 0.05$ グラム当量と従来の触媒の範囲を越えた添加量とな

っている。また錯化合物を形成しているアルカリ金属以外の金属の添加量は錯化合物の構造とアルカリ金属の添加量により決まってしまうが、アルカリ金属の $0.5 \sim 2$ 倍になるように錯化合物の構造は選らばれるべきである。好ましいアルカリ金属の錯化合物としてはホウ酸アルカリ、モリブデン酸アルカリ、タングステン酸アルカリ等の錯化合物がある。

もちろんカリウム錯化合物、ルビジウム錯化合物についてもセシウム錯化合物と同様のことが言えるが、カリウム錯化合物はルビジウム錯化合物よりも、ルビジウム錯化合物はセシウム錯化合物よりも、最適添加量範囲は多い方にあり、また選択率に対する効果も小さい。カリウム錯化合物のより好ましい範囲は完成された触媒 1 キログラムあたり $0.02 \sim 0.04$ グラム当量、ルビジウム錯化合物のそれは $0.015 \sim 0.035$ グラム当量である。

したがってセシウム錯化合物の添加が選択率の点から言つて一番好ましい訳であるが、選択

率の使用期間中の減衰傾向はカリウム錯化合物、ルビジウム錯化合物、セシウム錯化合物の順に大きくなつており、その点から言うとカリウム錯化合物が一番好ましいことになる。このことからカリウム、ルビジウム、セシウム各錯化合物を組合わせて使用することも良い。その場合も二種あるいは三種のアルカリ金属錯化合物の添加量は各量で完成された触媒 1 キログラムあたり $0.01 \sim 0.05$ キログラム当量である。

触媒の調製法は従来公知の方法どれもが使用できるが、一般的には分解性塩の水溶液あるいは有機溶媒溶液、例えば硝酸銀水溶液、無機有機酸塩のアモニア溶液あるいは有機アミン溶液、乳銀水溶液、等を前記の如き担体に含ます。アルカリ金属錯化合物は銀より先に担体に析出させておいてもよいが工程が一つ増加することになるので銀溶液と同時に含ます方がよい。次いで含ま担体を加熱し分解物を分解し触媒とするか、還元性雰囲気中で還元分解し触媒とする方法が使用できる。

以上のことをより具体的に述べるならば、エチレンを分子状酸素により気相接触酸化してエチレンオキシドを製造する際に使用する銀触媒において多孔質耐火物担体としてナトリウム含量が 0.07 重量%以下、 $1 \sim 5 \text{ m}^2/\text{g}$ 好ましくは $1 \sim 3 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積、 $25 \sim 60\%$ の見掛け孔率 $0.2 \sim 0.5 \text{ ml}/\text{g}$ の比細孔容積、 $3 \sim 20 \mu$ の粒径の α -アルミナ粒状担体を使用し、これに有機酸銀のアミン溶液等の分解性銀溶液を含浸後、 $100 \sim 300^\circ\text{C}$ に加熱し還元あるいは熱分解する。銀は触媒に対し $5 \sim 25$ 重量%、好ましくは $10 \sim 20$ 重量%を微粒状に担体内外表面に析出させる。アルカリ金属錯化合物は好ましくはホウ酸のアルカリ金属錯化合物、モリブデン酸のアルカリ金属錯化合物あるいはタングステン酸のアルカリ金属錯化合物、具体的に最も好ましくはホウ酸セシウム、モリブデン酸セシウムあるいはタングステン酸セシウムの水溶液あるいはアルコール性溶液を $0.01 \sim 0.05$ グラム当量、好ましくは

表 - 1

	担体 比表面積 m^2/g	銀担持率 重量%	アルカリ金属錯化合物		10日後反応試験結果			1年後反応試験結果			担体中Na 含量(Na ₂ O) 重量%
			化合物	添加量 (グラム当量/kg触媒)	反応温度 ℃	変化率 %	選択率 %	反応温度 ℃	変化率 %	選択率 %	
実施例1	1.54	10	ホウ酸セリウム	0.01	234	8	82.7	234	8	81.5	0.05
比較例1	1.51	10	ホウ酸セリウム	0.01	242	8	74.5	249	8	73.4	0.40
2	1.54	10	硝酸セリウム	0.01	237	8	81.4	246	8	79.1	0.05

比較例3～4

比較例1および2においてアルカリ金属錯化合物を添加しないこと以外は比較例1、2と同じように触媒を調製し、反応温度を表-2に示す温度とする以外は比較例1および2と同じように反応させた。その結果は表-2に示す。(比較例3は比較例1に、比較例4は比較例2にもとづく)

表 - 2

	担体比 表面積 m^2/g	銀担持率 重量%	10日後反応試験結果			担体中 Na含量 (Na ₂ O) 重量%
			温度 ℃	変化率 %	選択率 %	
比較例3	1.51	10	210	8	70.5	0.40
4	1.54	10	197	8	74.3	0.05

実施例2～10

表-3に示す条件以外は実施例1と同じような方法を用いて触媒を調製した。反応もまた実施例1と同様の条件でおこなった。その結果は表-3に示す。

比較例5～7

表-3に示す条件以外は実施例1と同じような方法を用いて触媒を調製した。反応もまた実施例1と同様の条件でおこなった。その結果は表-3に示す。